```
ED -
    Entered STN: 04 Aug 1984
ΤI
    Thermographic copying paper
    Pentel Co., Ltd., Japan
    Jpn. Tokkyo Koho, 3 pp.
    CODEN: JAXXAD
DT
    Patent
LA
    Japanese
IC
    B41M005-18
CC
    74-7 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other
    Reprographic Processes)
FAN.CNT 1
    PATENT NO.
                        KIND
                               DATE
                                          APPLICATION NO.
                                                                 DATE
                                          ______
     -----
                        ----
                               -----
ΡI
    JP 58008357
                        B4
                               19830215
                                          JP 1975-11719
                                                                 19750128
PRAI JP 1975-11719
                               19750128
CLASS
 PATENT NO.
                CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
                      -----
                IC
 JP 58008357
                       B41M005-18
                IPCI
                       B41M0005-18
GT
/ Structure 2 in file .gra /
    A thermog. copying paper is obtained by coating a transparent or
    semitransparent support with a 1-amino-3-iminoisoindolenine deriv. I [R,
    R1 = H, halo, alkoxy, alkyl; X = acid (may be absent)] together with a
                   salt of an org. acid or a ***metal*** complex to form a
    heat-sensitive layer.
ST
    thermog aminoiminoisoindolenine; isoindoline aminoimino thermog
    Thermography
        (heat-sensitive materials for, contg. aminoiminoisoindolenine deriv.)
IT
    Vinyl acetal polymers
    RL: USES (Uses)
        (butyrals, thermog. copying compns. contg.)
IT
    50-81-7, uses and miscellaneous 57-13-6, uses and miscellaneous
               123-31-9, uses and miscellaneous 141-43-5D, cobalt complexes
               7440-48-4D, aminoethanol complexes 7440-50-8D,
    3468-11-9
     (hydroxyethyl) methylglycine complexes 9002-89-5 9004-57-3
                                                                  13479-55-5
      ***26294-19-9D*** , copper complexes
                                             80419-19-8
                                                        90704-37-3
    RL: USES (Uses)
        (thermog. copying compns. contg.)
```

ANSWER 2 OF 5 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN

L2

AN_

DN²

1984:446337 CAPLUS

101:46337

⑩ 特 許 公 報 (B2) 昭58-8357

1 Int.Cl.3

識別記号

庁内整理番号

2040公告 昭和58年(1983) 2月15日

B 41 M 5/18

102

6906-2H

発明の数 1

(全3頁)

I

网 感熱性複写紙

②特 願昭50-11719

22出 顧 昭 50 (1975) 1月28日

69公 開昭51-87048

鐵昭 51 (1976) 7月30日

⑫発 明 者 捧伝吉

草加市吉町 4丁目1番8号

個発 明 者 石松節機

草加市吉町 4 丁目 1 番 8 号

①出 願 人 ぺんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2 号

の特許請求の範囲

1 一般で示される1ーアミノー3ーイミノーイソインドレニンまたはその誘導体と有機酸金属塩または金属錯塩化合物を、透明又は半透明の支持上に感熱層として設けたことを特徴とする感熱性複写紙。

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \vdots \\ \text{C} \\ \\ \text{R}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \text{N} \end{array}$$

(式中R₁, R₂は水素・ハロゲン・アルコキシ・アルキルの置換基、Xは遊離塩の場合は存在しないが、存在する場合は酸を表わす)

発明の詳細な説明

本発明は、印刷物の文字や図形のオリジナル例 えば印刷物又はタイプした文書、スケツチ、雑誌、 新聞等の両面印刷物の複写を得る有用な感熱性複 写紙に関するものである。 35

従来、とのような熱の作用による感熱性物質と してはサーモファクスの名で知られているもの、 即ち感熱層に含まれる物質として少くとも1種の電子供与成分と少くとも1種の電子受容成分とを含む2種の物質が或温度に達すると相互に反応を起して色のついた反応生成物となるものがある。

2

- 5 又一方カレー社では、芳香族アミンとハロゲン化金属化合物との複合物をニトロサミンと組合せてなる感熱物質が報告されて居る。これは染料を形成するものである。この染料前駆体を利用するのは、この他に三菱製紙社のテトラゾリウム塩、オ10 リエンタル写真工業社のロイコ化合物およびPH指示薬の利用などがある。更に、(株)コーの金属錯塩化合物と感熱物質の組合せによるものもある。この種の発明になる感熱紙は次のような欠点を有する。即ち、
- 15 ① サーモフアクスに使用する感熱紙の原料は、 脂肪酸金属塩とキレート形成能力のある化合物 である。脂肪酸金属塩としては、銀・鉄・ニッ ケル・コバルトなどの塩であり、キレート形成 能力のある化合物としてはフェノール性化合物、 20 例えばタンニン酸・没食子酸などがあるが、と の感熱複写紙は保存安定性が悪く若干着色して いること、又その感熱により得た文字、図の経 時安定性、特に日光堅牢性、耐水性などが良く なく、折角の複写が長期間保存できないこと。
- 25 ② 染料中間体、染料前駆体を利用し、感熱により染料、例えばアツ染料、塩基性染料に変化する感熱紙は、染料中間体、前駆体の合成が困難であるが、反応性が大なるためにこれから感熱紙を作る場合、多大の注意を必要とし、さらに30 得られた画像はその染料の性質に従つて経時安定性、特に日光堅牢性、耐水性、耐酸耐アルカリ性がよくないこと。
 - ③ 金属錯塩化合物と感熱物質の組合せによる感 熱複写紙は、原料の金属錯塩化合物と感熱物質 の取扱に注意が必要であること。また得られた 画像は経時安定性、特に日光堅牢性、耐水性、 耐酸・耐アルカリ性がよくない。

3

などの欠点を有していた。

本発明は、熱の作用で耐光・耐熱・耐水等の安 定性に優れた像を形成する感熱複写紙を提供せん とするものである。しかして上記の方法とは全く 異なる感熱物質を用いたものである。そして本発 5 酸鉄、ベヘン酸コバルト、パラトルエンスルフオ 明の特徴とするところは、支持体の表面へ1-ア ミノー3ーイミノーイソインドレニンまたはその 誘導体と有機酸金属塩、または金属錯塩化合物と 還元剤を感熱物質として用いた点にある。即ち、 1ーアミノー3ーイミソーイソインドレニンまた 10 スコルヒン酸、ベンソイン誘導体、アルカノール はその誘導体は、有機酸金属塩または金属錯塩化 合物と還元剤と加熱することにより、フタロシア ニン化合物となることを利用したものである。1 ーアミノー3ーイミノーイソインドレニンまたは その誘導体を非水溶媒中に他の成分と共に分散せ 15 のは、薄い透明又は半透明なトレーシング紙・ナ しめて途布した場合、使用する有機酸金属塩また は金属錯塩化合物の色に従つて淡緑色、淡褐色等 々に着色するもので、100~150℃の範囲で、 金属の種類により鮮明な金属フタロシアニンを生 成する。金属フタロシアニンは、例えば銅フタロ 20 いて感熱物質を支持体に固着する為の結合剤とし シアニンの如く優秀な青色顔料として汎用されて いるが、耐光・耐水等各種堅牢度はほゞ最高のも のである。即ち、複写画像の保存性が抜群によく 鮮明な青色、緑色、灰色、褐色を保持する。更に、 種々の金属フタロシアニンを混合して使用すれば、25 が出来るが、非水溶性揮発性液状ビヒクル中に適 黒にちかい色を出すことが可能である。また、得 られた画像の諸性質は金属フタロシアニンである から良好な性質を有するのは当然である。

次に本発明について説明する。感熱物質として 使用出来るものは、1-アミノー3ーイミノイソ 30 酢酸セルロース及びその誘導体、ポリ塩化ビニル インドレニンおよびその塩、例えば塩酸塩、硝酸 塩、硫酸塩などの無機酸塩やシユウ酸塩、フター ル酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、または1-アミ ノー3ーイミノイソインドレニンの誘導体、例え ばメチル、エチル、プロピルなどのアルキル置換、35 できる。上記感熱物質をそれぞれ適合する溶媒、 塩素、臭素、沃素などのハロゲン置換、メトキシ、 エトキシなどのアルコキシ置換等の1-アミノー 3-イミノイソインドレニン誘導体およびその塩、 硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩やシュウ酸塩、フ タール酸塩、酢酸塩などの有機酸塩などである。 40 できる青色、緑色、灰色、褐色、更に黒に近い色 次に、1ーアミノー3ーイミノイソインドレニン およびその塩または1ーアミノー3一イミノイソ インドレニン誘導体およびその塩を使用した複写 原紙を感熱複写する場合、金属をその分子内に提

供して金属フタロシアニンを与えるべき物質とし ては、各金属の無機酸塩、例えば塩化第二銅、塩 化第二鉄、硫酸コバルト、硝酸ニツケル、炭酸ニ ツケル、および有機酸塩、例えばシユウ酸銅、酢 ン酸ニツケル、さらに各酸塩のアミノ錯塩、キレ ート化合物、例えば1ーニトロンー2ーナフトー ルと鉄などである。以上の感熱物質の反応を円滑 に進行さすべき還元性有機物質は主なものに、ア アミン及びその誘導体ハイドロキノン、レゾルシ ンなどのフェノール性化合物などがある。もし必 要なら尿素等の低融点物質を添加してもよい。本 発明による感熱性複写紙の支持体として適するも イロン紙・ビニロン紙・硫酸紙・セロフアン等の 如き紙、又は酢酸セルローズフイルム・ポリエス テルフイルム等その他光線を透過する物質で薄葉 又は薄板のものが使用できる。次に、本発明に於 ては、公知である多くの天然物質及び合成樹脂が 採用できる。感熱物質はアルコール及び水に溶解 するから、それに溶かしたその溶液を支持体に塗 布し、経済的且つ安全に感熱紙として用いること 当なフィルム形成用バインダーを加え、これに感 熱物質を分散させたものを支持体に塗つて感熱層 を形成させる方が望ましい。これらの結合剤とし は、例えばエチルセルローズ、メチルセルローズ、 及びその共重合体のようなポリビニル化合物、ポ リビニルブチラル、ポリビニルアルコール、ポリ アミド、スチレン樹脂及びその共重合体、シリコ ール樹脂、フェノール樹脂など種々のものが使用 例えば水・炭化水素類・アルコール類・ケトン類・ エステル類などに溶かし、ロールコーター、ナイ フコーターを使用して支持体に塗布し、常温で乾 燥すれば100~150℃でコピー紙として満足 を発色する感熱性複写紙が得られる。

以下本発明の実施例をあげて説明する。 実施例 1

1-アミノー3-イミノイソインドレニン50

g、N-B-ヒドロキシエチルザルコシン銅5<math>g(とのものは、ザルコシンナトリウム塩化エチレ ンクロルヒドリンを反応させて、次いで酢酸銅を 添加し、析出する銅塩を識別、水洗することによ り得た。)、尿素 5 g、還元性物質としてハイド/5 カリ性は最高である 8 級であつた。 <u>_ロキノ</u>ン18、さらに結合剤としてポリビニルブ チラール 5 g、ベンゼン 3 0 0 mlを実験室用小型 ボールミルに仕込み、48時間回転して淡赤青色 の分散物を得た。これを半透明な薄口トレーシン グペーパーに厚さ約1~5μにロールコーターに 10 ら得た。)、尿素5g)ベンゾフエノン1g、ポ て塗布し、室温で乾燥させた。冷風を送れば塗布 スピードは上昇せしめることが出来る。このよう にして出来た視覚的に透明な薄板は、約120℃ で急速に青色に変色する。青色物質は銅フタロシ アニンであり、その耐光性は最高である8級であ 15 緑色化合物は4,4′,4″,4‴ ーテトラクロルニ つた。

実施例 2

1ーアミノー3ーイミノイソインドレニン塩酢 塩639、塩化第二コバルトモノエタノールアミ ン塩58(このものは、塩化第二コバルト水溶液 20 してフタロシアニン前駆体と金属化合物を使用し にモノエタノールアミンを錯塩形成に必要な量を 添加し、濃縮して得た。)、還元性物質としてア スコルビン酸(ビタミンC)18、さらに結合剤 としてエチルセルローズ39、アセトン500㎖ を実施例1と同様に処理して淡赤青色の分散物を25であつた。 得た。これを支持体に塗布し、乾燥して目的とす

る感熱性複写紙を得た。このものは、150℃に 加熱すれば、青味の強い紫色に発色する。青味の 強い紫色物質はコバルトフタロシアニンであり、 その耐光性、耐水性、耐油性、耐酸性及び耐アル

実施例 3

(3)

4-クロルー1-アミノー3-イミノイソイン ドレニン628、グリシンニツ<u>ケル</u>塩58(この ものは、グリシンナトリウム塩と酢酸ニツケルか ダビニルアルコール5名 エチルセルソルブ300 mlを実施例 I の如くボールミル中分散処理し、硫 酸紙にナイフコーターで塗布し、室温で乾燥する と約150℃の加熱により緑色に発色した。この ツケルフタロシアニンであるため、各種堅牢度は 非常に良好であり、複写紙の非感熱部と感熱画像 部は鮮やかなコントラストを示した。

以上で説明したように、本発明の感熱性物質と 感熱して得た画像は、使用した金属化合物に相当 する各金属フタロシアニン又はその誘導体である から、その感熱画像は耐光性、耐油性、耐水性、 耐酸性、耐アルカリ性、耐熱性などは非常に良好